

Docket No.: 50352-020

SAD #2
11-27-01

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE



In re Application of

Shiroshi MATSUKI, et al.

Serial No.: 09/944344

Group Art Unit: 1791

Filed: September 4, 2001

Examiner: Leader

For: MATERIAL FOR COPPER ELECTROPLATING, METHOD FOR MANUFACTURING SAME AND COPPER ELECTROPLATING METHOD

CLAIM OF PRIORITY

Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

Sir:

In accordance with the provisions of 35 U.S.C. 119, Applicants hereby claims the priority of:

Japanese Patent Application No. 2000-267018, Filed September 4, 2000; and
Japanese Patent Application No. 2000-310547, Filed October 11, 2000

cited in the Declaration of the present application. Certified copies will be filed in due course.

Respectfully submitted,

MCDERMOTT, WILL & EMERY

Cameron K. Weiffenbach
Cameron K. Weiffenbach
Registration No. 44,488

600 13th Street, N.W.
Washington, DC 20005-3096
(202) 756-8000 CKW:ykg
Date: September 4, 2001

50352-020
Shiroshi Matsuki, et al
September 4, 2001
09/944,344
SAD #4
McDermott, Will & Emery
11-27-01

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同様であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application: 2000年 9月 4日

出願番号
Application Number: 特願2000-267018

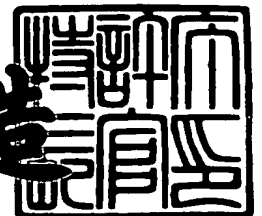
出願人
Applicant(s): 鶴見曹達株式会社

RECEIVED
NOV 13 2001
TC 1700

2001年 8月 3日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3070224

【書類名】 特許願

【整理番号】 T0005

【提出日】 平成12年 9月 4日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造殿

【国際特許分類】 C01G 03/02

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区末広町1丁目7番地 鶴見曹達株式会社内

【氏名】 松木 詩路士

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区末広町1丁目7番地 鶴見曹達株式会社内

【氏名】 秋山 一則

【特許出願人】

【識別番号】 000215615

【氏名又は名称】 鶴見曹達株式会社

【代理人】

【識別番号】 100091513

【弁理士】

【氏名又は名称】 井上 俊夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 034359

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9108124

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 易溶解性酸化銅の製造方法、易溶解性酸化銅及び銅メッキ材料並びに銅メッキ方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 塩基性炭酸銅を還元雰囲気とはならない雰囲気下で 250℃～800℃に加熱して熱分解することにより易溶解性酸化銅を得ることを特徴とする易溶解性酸化銅の製造方法。

【請求項 2】 塩基性炭酸銅を還元雰囲気とはならない雰囲気下で 250℃～800℃に加熱して熱分解することにより易溶解性酸化銅を得る工程と、

次いでこの易溶解性酸化銅を水洗する工程と、を含むことを特徴とする易溶解性酸化銅の製造方法。

【請求項 3】 塩基性炭酸銅は、塩化銅、硫酸銅または硝酸銅の水溶液とアルカリ金属、アルカリ土類金属または NH₄ の炭酸塩の水溶液とを混合して加熱しながら反応させ、これにより析出した反応生成物を濾過分離して得ることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の易溶解性酸化銅の製造方法。

【請求項 4】 塩基性炭酸銅を還元雰囲気とはならない雰囲気下で 250℃～800℃に加熱して熱分解することにより生成されたことを特徴とする易溶解性酸化銅。

【請求項 5】 塩基性炭酸銅を還元雰囲気とはならない雰囲気下で 250℃～800℃に加熱することにより熱分解し、次いで水洗することにより得られたことを特徴とする易溶解性酸化銅。

【請求項 6】 塩基性炭酸銅は、アルカリ金属、アルカリ土類金属または NH₄ の炭酸塩の水溶液と塩化銅、硫酸銅または硝酸銅の水溶液とを混合して加熱しながら反応させ、これにより析出した反応生成物を濾過分離して得られたものであることを特徴とする請求項 4 または 5 記載の易溶解性酸化銅。

【請求項 7】 不溶性陽極と陰極をなす被メッキ体とが設けられた電解液に供給される銅メッキ材料において、

請求項 4、5 または 6 記載の易溶解性酸化銅からなることを特徴とする銅メッキ材料。

【請求項 8】 請求項 4、5 または 6 記載の易溶解性酸化銅を、不溶性陽極と陰極をなす被メッキ体とが設けられた電解液に銅メッキ材料として供給し、被メッキ体に銅メッキを施すことを特徴とする銅メッキ方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、塩基性炭酸銅を原料とした易溶解性酸化銅の製造方法、易溶解性酸化銅及び、易溶解性酸化銅からなる銅メッキ材料並びに易溶解性酸化銅を用いた銅メッキ方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

被メッキ体に銅メッキ処理を施す手法の一つとして、電解液である硫酸中に銅メッキ材料を供給し、不溶性陽極と陰極をなす被メッキ体との間で通電する電解メッキ法があり、この方法に用いられる銅メッキ材料として、塩基性炭酸銅を熱分解して得た酸化銅を用いることが知られている（特許第 2 7 5 3 8 5 5 号公報）。

【0003】

酸化銅は、フェライト材料の原料として広く用いられ、また特開平 3-80116 号公報に記載されているように、無電解銅メッキ浴の銅イオン補給材としても用いられている。一般には銅のミルスケール、亜酸化銅あるいは水酸化銅を熱処理して生成されるが、銅のミルスケール系は溶解しにくいので銅メッキ材料としては使えないし、また亜酸化銅系は Cl イオン（塩素イオン）が多いのでメッキ不良となり使用できない。上述の公報（特開平 3-80116 号）では、水酸化銅を 60～100℃で加熱して酸化銅を得ることが記載されているが、水酸化第二銅系は Cl イオンや SO₄ 体の S が多いので電解メッキに用いるとメッキ不良になってしまう。これに対して塩基性炭酸銅を熱分解して得た酸化銅は、Cl イオンや SO₄ 体の S が少ないので銅メッキ材料として使用可能である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら塩基性炭酸銅を熱分解して得た酸化銅を銅メッキ材料として用いるには次のような課題があった。

【0005】

a. 酸化銅は、通常フェライトの原料として用いられるので、フェライトの製造特に焼結工程において重量減少の少ないことが要求され、そのため原料を熱分解や熱処理するときの加熱温度は一般には900℃以上であるが、得られた酸化銅は一般的な酸化銅に比べ易溶解性であるものの溶解性の程度はそれ程大きくない。このため銅メッキ材料を銅メッキ浴（電解液に銅メッキ材料を供給した液）に補給したときに電解液に溶けきるまでに長い時間がかかり、銅イオン濃度にむらが生じてメッキ処理品の品質にばらつきが生じる原因となるし、また処理効率の低下の要因にもなる。

【0006】

b. 通常の分解炉として熱効率を重視したフレームによる直接加熱のロータリキルンが常用されているが、フレームの還元炎が炭酸銅や酸化銅に触れることで亜酸化銅や金属銅が一部に生成されてしまう。これら亜酸化銅や金属銅は電解液である硫酸に溶かしたときに不純物である不溶解残渣の増加につながり、電解液中の銅濃度が不安定になりつまり一定濃度であるべき銅メッキ材料の品位を損ない、メッキ処理品の品質が不安定になる一因となる。

【0007】

c. 塩基性炭酸銅の原料から持ち込まれた塩基性炭酸銅自体が含有する不純物、例えば少量のアルカリ金属（NaやK）やアルカリ土類金属（MgやCa）、ClイオンやSO₄体のSなどが、熱分解して得た酸化銅中では例えば約1.4～1.5倍に濃縮される。Clイオンがメッキ浴中に蓄積されると、被メッキ体の表面が粗面となるか、瘤状や針状の析出が起こり、製品不良となる。またSO₄体のSが蓄積した場合、メッキ状態に悪い影響を与えるだけでなく、メッキ浴中のSO₄濃度を制御することが困難になり、メッキ処理品の品質が不安定になる。更にまたアルカリ金属やアルカリ土類金属が蓄積した場合には、メッキ面上にそれらの硫酸塩の析出が心配され、建浴の頻度を増す懸念がある。

【0008】

このため酸化銅を直接メッキ材料とする連続運転をする場合、メッキ浴中にこれら不純物が蓄積される結果となった。蓄積量が管理上の上限まで達するとメッキ不良を起こすため、メッキ浴を予定よりも早く建浴しなければならないが、メッキ浴の建浴は非常にコストが高いので、システムの運用としてはコストアップにつながってしまう。

【0009】

本発明はこのような背景の下になされたものであり、その目的は易溶解性が高く、不溶解残渣の生成を抑えることのできる易溶解性酸化銅を提供すること、更には不純物が少ない易溶解性酸化銅を提供することにある。また他の目的は易溶解性が高く、不溶解残渣の生成を抑えることのできる銅メッキ材料を提供することにある。更に他の目的は、高純度の易溶解性酸化銅を用いた銅メッキ方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明は、塩基性炭酸銅を還元雰囲気とはならない雰囲気下で $250^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$ に加熱して熱分解することにより易溶解性酸化銅を得ることを特徴とする易溶解性酸化銅の製造方法である。還元雰囲気とはならない雰囲気下で加熱するとは、例えばバーナにより直接加熱するのではなく、電気炉などを用いて加熱することである。

【0011】

塩基性炭酸銅は、市販のものを用いてもよいが、塩化銅、硫酸銅または硝酸銅の水溶液と例えばアルカリ金属、アルカリ土類金属または NH_4 の炭酸塩の水溶液とを混合して加熱しながら反応させ、これにより析出した反応生成物を濾過分離して得るようにしてもよい。この場合前記炭酸塩の水溶液と塩化銅、硫酸銅または硝酸銅の水溶液とを混合するとは、炭酸塩を固体の状態では塩化銅、硫酸銅または硝酸銅の水溶液に投入して炭酸塩が水溶液になる場合を含み、また逆に塩化銅、硫酸銅または硝酸銅の固体を炭酸塩の水溶液に投入して水溶液になる場合も含む。本発明にかかる易溶解性酸化銅は高い易溶解性を有しているため、例えば不溶性陽極と陰極をなす被メッキ体とが設けられた電解液に供給される銅メッキ

材料として好適に用いることができる。この場合銅メッキ材料中に上述の不純物を多く含んでいるとメッキ処理品の品質が低下するため、塩基性炭酸銅がアルカリ金属（NaやK）やアルカリ土類金属（MgやCa）、及び陰イオン（ClイオンやSO₄イオン）などの不純物を多く含んでいる場合には、熱分解して得られた易溶解性酸化銅を水洗することが好ましい。

【0012】

また本発明は、易溶解性酸化銅の使用方法である銅メッキ方法としても成立するものであり、その方法は、上述の易溶解性酸化銅を不溶性陽極と陰極をなす被メッキ体とが設けられた電解液に銅メッキ材料として供給し、被メッキ体に銅メッキを施すことを特徴とする。

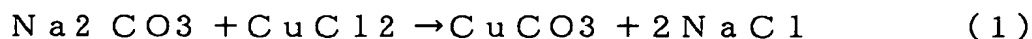
【0013】

【発明の実施の形態】

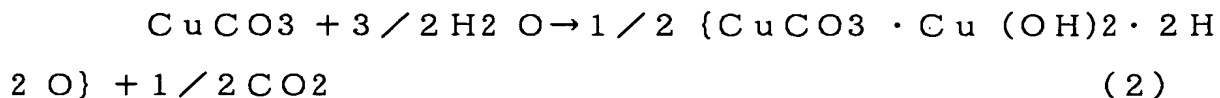
本発明では、易溶解性酸化銅の原料である塩基性炭酸銅として市販品のものを購入してもよいが、この実施の形態では塩基性炭酸銅を購入せずに工場側で製造することとする。図1はこの場合の製造フローを示す説明図であり、例えば銅濃度が10重量%である塩化第二銅（CuCl₂）の水溶液とアルカリ金属の炭酸塩例えば炭酸濃度が7重量%である炭酸ナトリウム（Na₂CO₃）の水溶液とを例えば混合液のpHが7～9となるように反応槽1内に投入し、混合液の温度が例えば70℃となるように加熱しながら攪拌手段11により例えば30分間攪拌して反応させる。混合液の加熱は例えば反応槽1内に図示しないが散気管などからなるバブリング手段を設け、このバブリング手段から蒸気を混合液にバブリングすることにより行われる。

【0014】

上述の反応は次のように進行する。先ず（1）式のように炭酸銅が生成され、



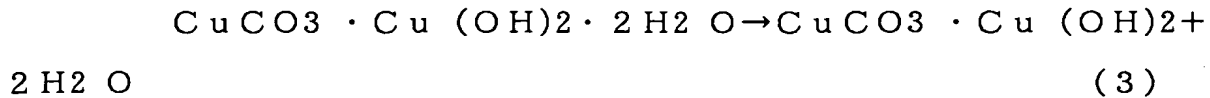
続いて（2）式のように炭酸銅が水和して塩基性炭酸銅の二水塩が生成され、



更に（3）式のように上記の二水塩から水が抜け、無水の塩基性炭酸銅が生成

される。

【0015】



こうして塩基性炭酸銅が析出生成されて粉体となって沈殿する。そしてバルブ12を開いて沈殿物であるスラリーを抜き出して遠心分離機2に送り、ここで遠心分離により固形分を母液から分離し、その固形分を乾燥機3に入れて乾燥し、塩基性炭酸銅の粉体を得る。

【0016】

塩基性炭酸銅の原料である銅イオン源としては塩化銅の他に例えば硫酸銅または硝酸銅などの銅塩の水溶液を用いることができる。炭酸イオン源としては炭酸ナトリウムの他に炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩、または炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウムなどのアルカリ土類金属の炭酸塩あるいは炭酸アンモニウム（ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ）などを用いることができる。

【0017】

次に粉体である前記塩基性炭酸銅を加熱炉、例えばロータリキルン4に供給し、ここで例えば250℃以上で800℃以下の温度に加熱して熱分解する。この例では加熱炉として、管軸を回転軸として回転する例えばステンレス製の回転管41を僅かに傾斜して設け、この回転管41の周囲をヒータ42により囲み、回転管41を回転させることにより塩基性炭酸銅の粉体を移送するロータリキルンを用いている。このようにして塩基性炭酸銅を加熱すれば加熱雰囲気は還元雰囲気にならない。塩基性炭酸銅を直接バーナで加熱しない理由は、還元雰囲気になると、炭酸銅そのものや炭酸銅が酸化銅に分解された後、一部が還元されて亜酸化銅（ Cu_2O ）や金属銅（ Cu ）を生成してしまうので、これを避けるためである。

【0018】

金属銅は、酸化銅を銅メッキ材料として使用する場合に電解液である硫酸に溶解しないか溶解し難く、不溶解残渣となり新たなる過設備が必要となる。また金

属銅や亜酸化銅ができると、メッキ浴中への補給銅量が一定とならず、メッキ品の品質がばらついてしまう。従って塩基性炭酸銅を加熱するときには還元雰囲気にしなないことが必要である。

【0019】

また加熱温度については、250℃であれば例えば2時間程度加熱することにより酸化銅が得られるが、200℃では熱分解しない。220℃では示差熱分析においても熱分解しきれていないことを把握していることから、250℃以上で加熱することが必要であるが、熱分解の時間を短くして生産効率を高くするためには350℃以上であることが好ましい。800℃を越えると、得られる酸化銅の易溶解性が小さくなってしまうので800℃以下であることが必要である。更により易溶解性の大きな酸化銅を得ようとする600℃以下にすることが好ましい。

【0020】

このようにして酸化銅を得た後、この酸化銅を洗浄液である純水の入った洗浄槽5内に投入し、攪拌手段51により攪拌して水洗する。そしてバルブ52を開いて水と酸化銅との混合スラリーを洗浄槽5から抜き出し、遠心分離機6またはろ過機により水分を飛ばしてから乾燥機7で乾燥させ、粉体である酸化銅を得る。洗浄液としては蒸留水やイオン交換水などの純水を用いることができるが、その他それより不純分が少ない水、例えば超純水などを用いることもできる。

【0021】

ここで酸化銅を銅メッキ材料の補給材として用いた銅メッキ方法を実施する装置の一例を図2に示しておく。図2中8はメッキ浴槽であり、この中に電解液である硫酸に酸化銅を溶解したメッキ浴が満たされていると共に、直流電源Eの正極側に接続された不溶性陽極81例えばチタン板に白金の白金イリジウムを7:3の割合でコーティングしたものと、直流電源Eの負極側に接続された陰極である被メッキ材82例えば被メッキ用金属板とが浸漬されている。83は溶解槽であり、メッキ浴槽8内の銅イオンが少なくなってきたときに、補給源であるホッパ84から酸化銅の粉体を溶解槽83内に所定量補給し、攪拌手段85により攪拌して硫酸に溶解させた後、ポンプP1、P2を作動させてメッキ浴を循環さ

せ、その後次の銅メッキ処理を行う。Fはフィルタである。

【0022】

上述の実施例によれば、塩基性炭酸銅を250～800℃で熱分解しているので後述の実施例からも分かるように得られた酸化銅は易溶解性が大きく、また還元雰囲気中で熱分解していないため、亜酸化銅や金属銅といった不溶解残渣となる成分の生成が抑えられ、酸化銅を銅メッキ材料として使用する場合にフィルターにほとんど負荷がかからないと共に銅メッキ浴中の銅イオンの濃度が安定する。

【0023】

そして塩基性炭酸銅には、その原料に応じた陰イオン及び陽イオンが含まれる。例えば塩化第二銅 (CuCl_2) の水溶液と炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) の水溶液とを原料とする場合、Clイオン及びNaイオンが塩基性炭酸銅に含まれ、例えば塩化第二銅の代わりに硫酸第二銅 (CuSO_4) を用いた場合にはNaイオンと SO_4 イオン体のSが含まれることになる。これらClイオンあるいは SO_4 イオン体のS、Na、Kなどは塩基性炭酸銅を洗浄してもほとんど減少、精製することはできないが、後述の実施例にも裏付けされているように塩基性炭酸銅を熱分解して酸化銅に変えた後洗浄すると、これら不純物を低減することができる。また従って銅メッキ材料として用いた場合に、不純物濃度が管理上の上限に達するまでの時間が長くなるので、建浴に至るまでの時間が長くなり、コストアップを抑えることができる。

【0024】

【実施例】

(実施例1-1)

先の実施の形態において塩基性炭酸銅を400℃でおよそ60分間加熱して熱分解して酸化銅を得た。

【0025】

(実施例1-2)

先の実施の形態において塩基性炭酸銅を600℃でおよそ60分間加熱して熱分解して酸化銅を得た。

【0026】

(実施例 1-3)

先の実施の形態において塩基性炭酸銅を700℃でおよそ60分間加熱して熱分解して酸化銅を得た。

【0027】

(実施例 1-4)

先の実施の形態において塩基性炭酸銅を750℃でおよそ60分間加熱して熱分解して酸化銅を得た。

【0028】

(実施例 1-5)

先の実施の形態において塩基性炭酸銅を800℃でおよそ60分間加熱して熱分解して酸化銅を得た。

【0029】

(比較例 1)

先の実施の形態において塩基性炭酸銅を900℃でおよそ60分間加熱して熱分解して酸化銅を得た。

【0030】

酸化銅を銅メッキ材料として銅メッキ浴に補給したときの溶解性を把握するために、実施例 1-1~1-5 及び比較例 1 の酸化銅を夫々 H₂SO₄ 濃度が 24.5 g/リットルである硫酸水溶液 10 リットルに 550 g 投入し、溶解させた。各サンプルにおける溶解過程の液の導電率を測定したところ図 3 に示す結果が得られた。図 4 及び図 5 は、この結果を導電率の経時変化としてグラフ化したものである。導電率の値が一定になった時点を溶解終了とし、酸化銅粉の投入から溶解終了時点までの時間を測定してそれを溶解時間とすると、各サンプルにおける溶解時間は図 6 に示す通りである。この結果から塩基性炭酸銅の熱分解時の温度が 800℃ までは易溶解性が高いが、900℃ になると易溶解性が低くなることが分かる。また熱分解時の温度が 800℃ から 600℃ に下がるにつれて溶解時間が短くなっている（易溶解性が大きくなっている）ので、800℃ よりも低い温度例えば 600℃ 以下であることがより好ましい。温度が高い方が易溶解性が低くなる理由は、分解して出来た酸化銅の固相焼結が進むためであると考えら

れる。

(実施例 2)

先の実施の形態において塩基性炭酸銅を 4 0 0 °C でおよそ 6 0 分間加熱して熱分解して酸化銅を得た。

【 0 0 3 1 】

(比較例 2 - 1)

バーナで直接加熱できる還元雰囲気が存在するロータリーキルンを用いた他は実施例 2 と同様にして酸化銅を得た。

【 0 0 3 2 】

(比較例 2 - 2)

塩基性炭酸銅の熱分解の温度を 9 0 0 °C とした他は実施例 2 と同様にして酸化銅を得た。

【 0 0 3 3 】

実施例 2、比較例 2 - 1、比較例 2 - 2 の酸化銅を夫々 H₂ S O₄ 濃度が 2 4 5 g / リットルである硫酸水溶液 1 0 リットルに 5 5 0 g 投入し、溶解させた。溶解終了後、液を濾過して濾紙上に残った不溶解残渣量を測定したところ、図 5 に示す結果が得られた。この結果から、塩基性炭酸銅を還元雰囲気で熱分解すると不溶解残渣量が多く、還元雰囲気でなくとも 9 0 0 °C もの高温で熱分解すると還元雰囲気に比べてかなり不溶解残渣量は少ないが、まだ高い値を示しており、これに対して本発明によれば不溶解残渣量が極めて低減できることが分かる。

【 0 0 3 4 】

(実施例 3)

先の実施の形態において塩基性炭酸銅を 4 0 0 °C でおよそ 6 0 分間加熱して熱分解して酸化銅を得、以下の水洗条件で水洗し、水洗前後の酸化銅中に含まれる Na, Cl の濃度を I C P - A E S (誘導プラズマ発光分光分析計) やタイトレーターにより調べたところ図 6 に示す結果が得られた。

水洗条件：酸化銅粉 5 0 0 g を水 4 5 0 0 g に投入し、1 0 分間攪拌し、その後濾過、水洗する。水洗は酸化銅粉 5 0 0 g に対して水 5 0 0 0 g を使用した。

塩基性炭酸銅の場合には水洗しても Na, Cl の濃度を低減することができない

が、酸化銅においては水洗が不純物濃度の低減に非常に有効であることが分かる。

【0035】

(実施例4)

塩素濃度 (Cl 濃度) が約 20 ppm である酸化銅を銅補給剤として電気メッキを下記条件で実施した。

【0036】

電気メッキ条件

- ・ 陽極 : チタンに白金族 (Pt: Ir=7:3) を被覆したもの
- ・ 陰極 : 銅板
- ・ 電極面積 : 10 cm × 10 cm
- ・ 電流密度、電流、電圧 : 1 A / dm², 1 A, 2, 2 V
- ・ 銅濃度 : Cu として 18 g / リットル
- ・ 硫酸濃度 : H₂SO₄ として 180 g / リットル

開始時のメッキ浴中の塩素濃度を約 20 ppm に調整した。銅濃度を一定に保持するように酸化銅を供給した場合、浴中の塩素濃度は増加せず、逆に減少した。このため浴中の塩素濃度を一定に維持するために塩素分を 5 ~ 20 ppm / 日添加している。この結果から、供給した酸化銅に含まれる塩素量よりも、陽極からの塩素発生量が多いと考えられる。最終的に得られた陰極の表面は非常に平坦で平滑であった。

【0037】

(比較例4)

塩素濃度が約 140 ppm である酸化銅を銅補給剤として電気メッキを上記の実施例4と同一の条件で実施した。

【0038】

開始時のメッキ浴中の塩素濃度を約 20 ppm に調整した。銅濃度を一定に保持するように酸化銅を供給した場合、メッキ浴中で 2 ~ 4 ppm / 日の塩素濃度の増加が起こった。これは陽極からの塩素発生量よりも、供給した酸化銅に含ま

れる塩素量の方が大きいことが原因であると考えられる。40日間経過後、メッキ浴中の塩素濃度は約150ppmとなった。最終的に得られた陰極の表面は実施例4に比較して粗面となった。

【0039】

【発明の効果】

以上のように本発明によれば、易溶解性が高く、不溶解残渣の生成を抑えることのできる易溶解性酸化銅が得られる。また易溶解性酸化銅を洗浄することにより高純度のものが得られ、例えば電解メッキにおける銅メッキ材料として好適に用いることができる。そしてこの易溶解性酸化銅を銅メッキ材料として電解メッキを行うと、良好なメッキ処理を行うことができ、また建浴に至るまでの時間が長くなり、コストアップを抑えることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の易溶解性酸化銅の製造方法の実施の形態を示す工程図である。

【図2】

本発明のメッキ方法に用いられるメッキ処理装置の一例を示す構成図である。

【図3】

塩基性炭酸銅の熱分解温度をパラメータとし、酸化銅を硫酸に投入したときの導電率の経時変化を表として表わした説明図である。

【図4】

図3に示す導電率の経時変化をグラフとして表わした説明図である。

【図5】

図3に示す導電率の経時変化をグラフとして表わした説明図である。

【図6】

図3の結果に基づいて、各熱分解温度で得られた酸化銅の溶解時間を示す説明図である。

【図7】

塩基性炭酸銅の熱分解の条件と不溶解残渣量との関係を示す説明図である。

【図8】

酸化銅の水洗の有無と不純物量との関係を示す説明図である。

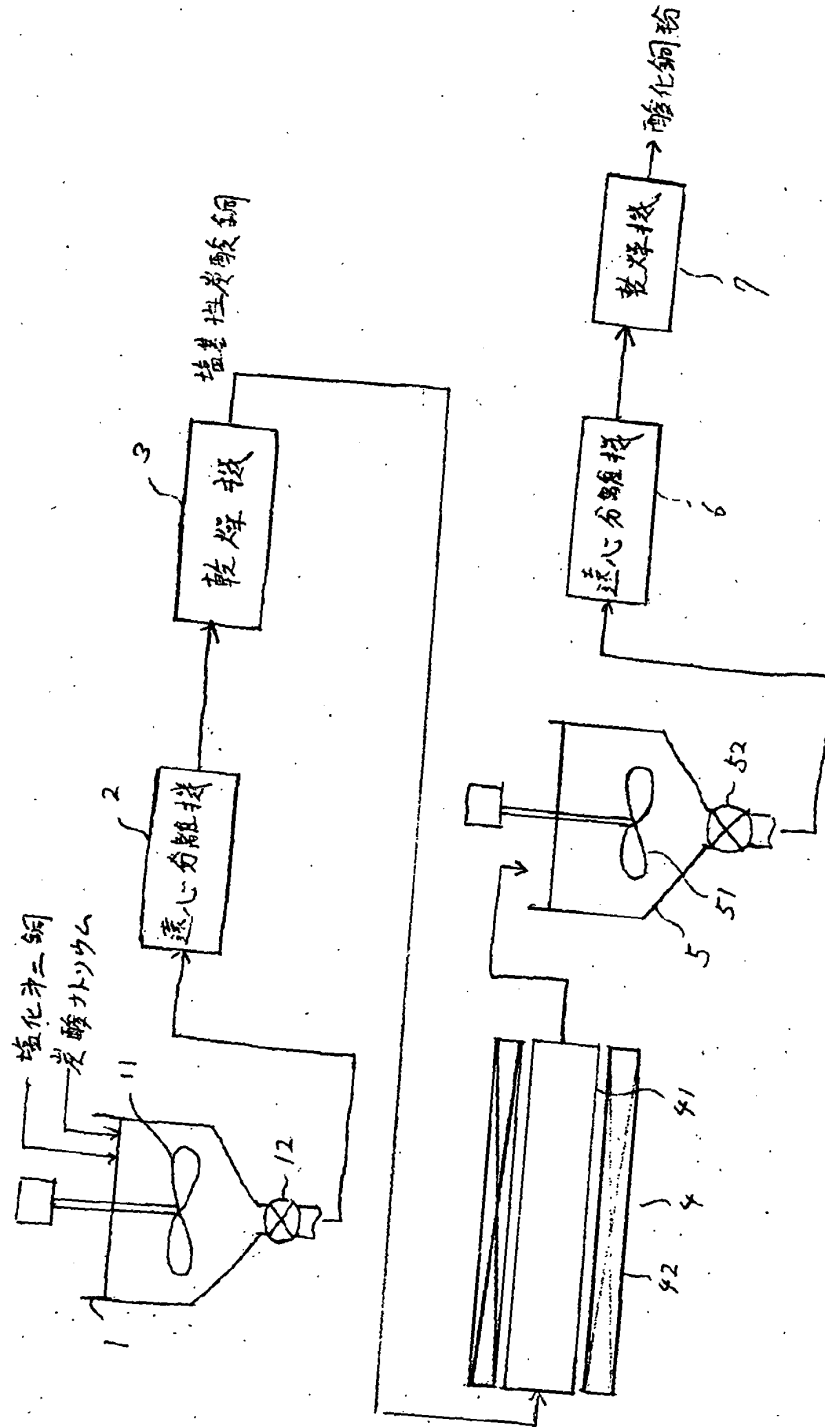
【符号の説明】

- 1 反応槽
- 2 遠心分離機
- 3 乾燥機
- 4 加熱炉
- 5 洗浄槽
- 6 遠心分離機
- 7 乾燥機
- 8 電解槽
- 8 1 不溶性陽極
- 8 2 陰極である被メッキ体
- 8 3 溶解槽
- 8 4 ホッパ

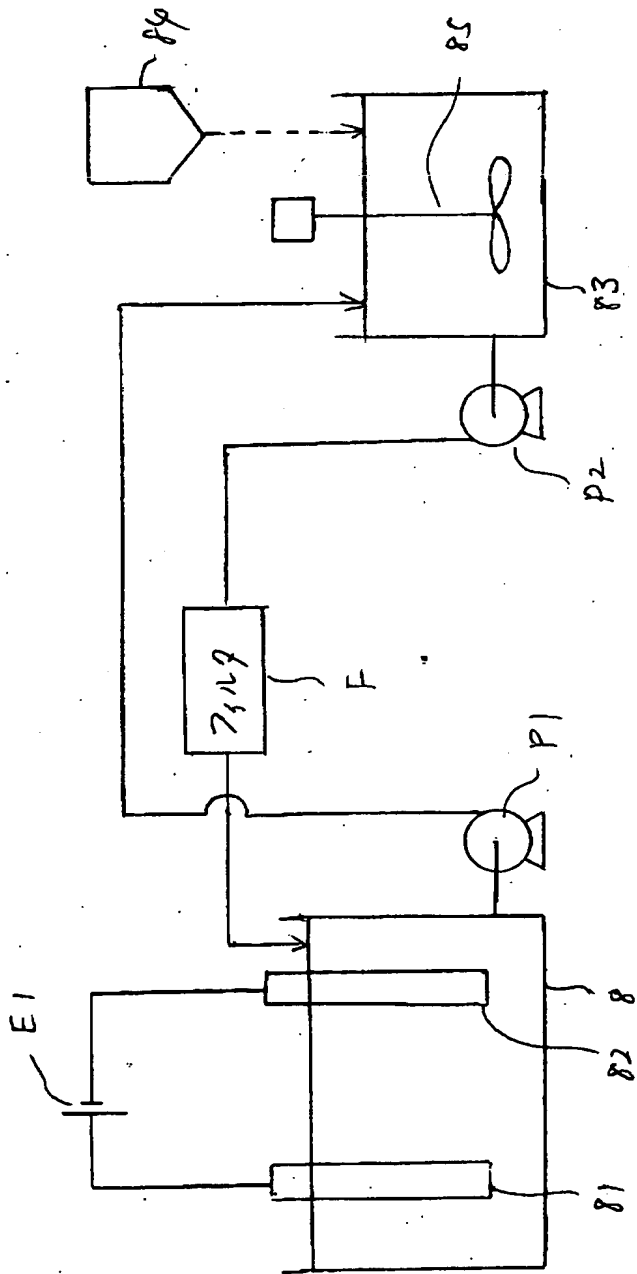
【書類名】

図面

【図1】



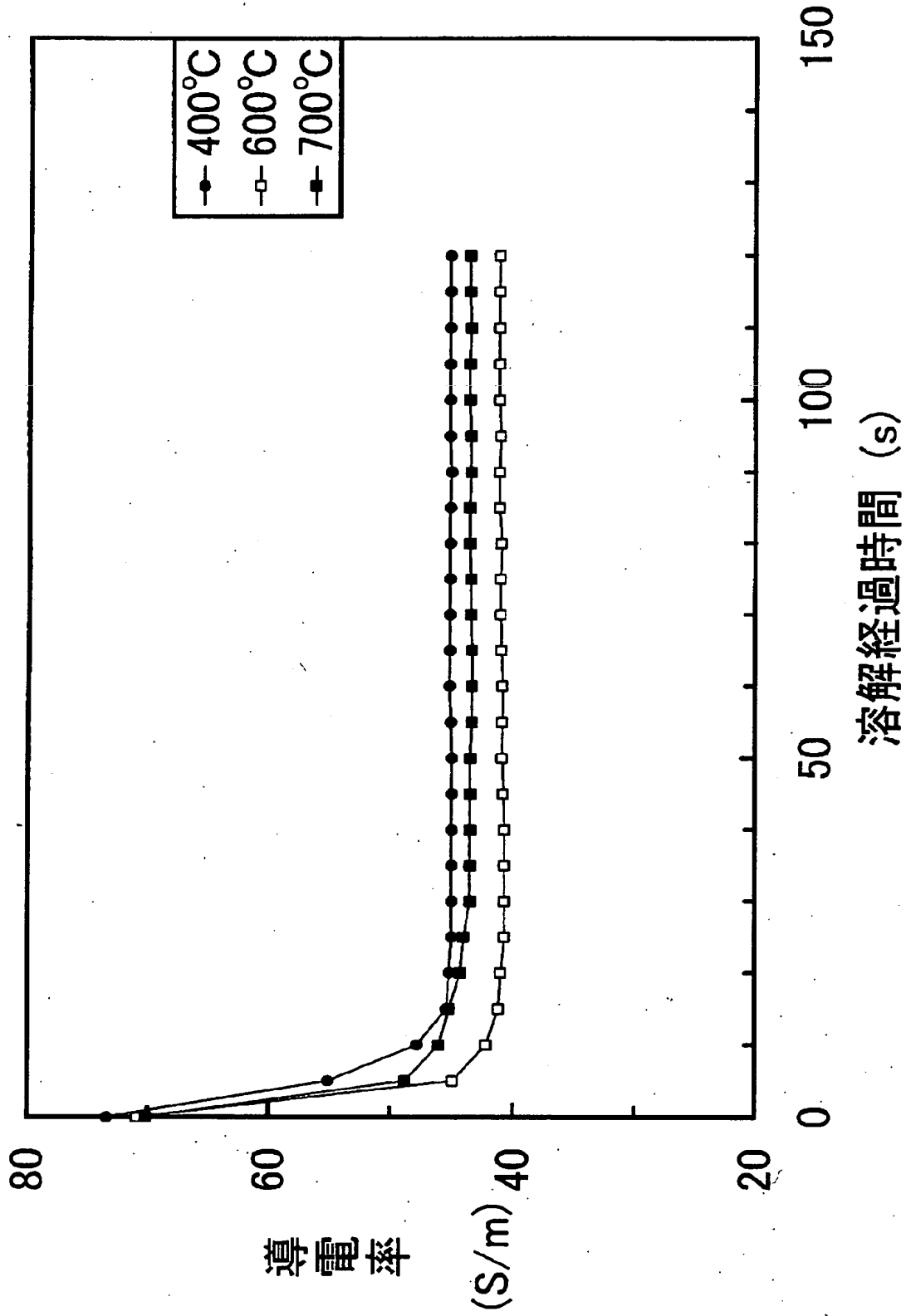
【図2】



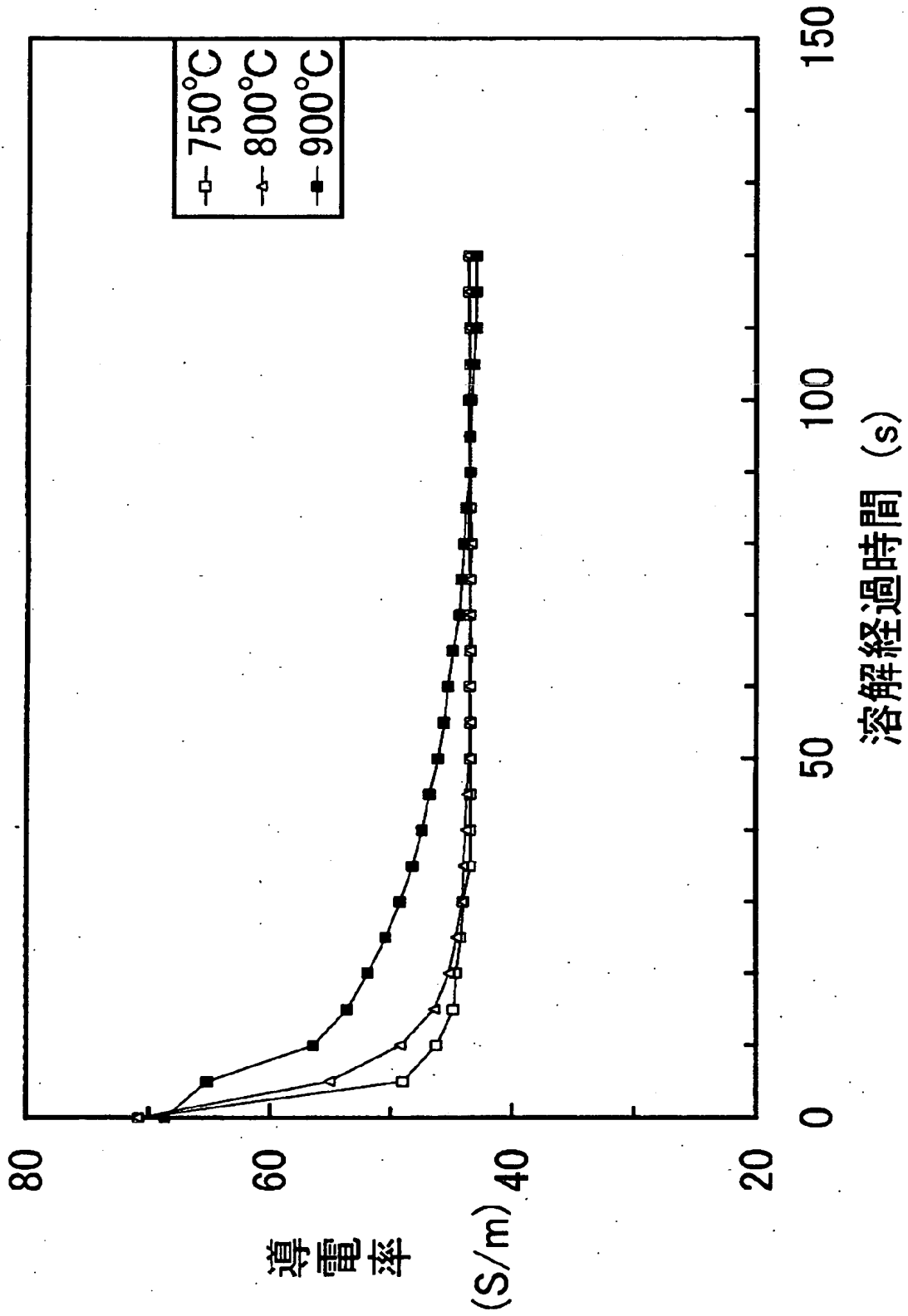
【图 3】

| 經過時間 (s) | 90°C 酸化銅 導電率(S/m) | 80°C 酸化銅 導電率(S/m) | 75°C 酸化銅 導電率(S/m) | 70°C 酸化銅 導電率(S/m) | 60°C 酸化銅 導電率(S/m) | 40°C 酸化銅 導電率(S/m) |
|----------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 0 | 68.7 | 70.9 | 70.8 | 70.2 | 70.9 | 73.4 |
| 5 | 65.2 | 55.1 | 49.0 | 48.8 | 44.9 | 55.1 |
| 10 | 56.4 | 49.2 | 46.2 | 46.0 | 42.2 | 47.8 |
| 15 | 53.6 | 46.4 | 44.8 | 45.2 | 41.2 | 45.4 |
| 20 | 51.9 | 45.2 | 44.6 | 44.3 | 41.0 | 45.2 |
| 25 | 50.4 | 44.6 | 44.2 | 44.0 | 40.7 | 45.0 |
| 30 | 49.2 | 44.1 | 44.0 | 43.5 | 40.7 | 45.0 |
| 35 | 48.2 | 44.0 | 43.4 | 43.5 | 40.7 | 45.0 |
| 40 | 47.4 | 43.8 | 43.4 | 43.5 | 40.7 | 45.0 |
| 45 | 46.8 | 43.7 | 43.4 | 43.5 | 40.8 | 45.0 |
| 50 | 46.1 | 43.5 | 43.4 | 43.5 | 40.9 | 45.0 |
| 55 | 45.6 | 43.5 | 43.4 | 43.4 | 40.9 | 45.1 |
| 60 | 45.3 | 43.5 | 43.5 | 43.4 | 40.9 | 45.2 |
| 65 | 44.9 | 43.5 | 43.4 | 43.4 | 41.0 | 45.2 |
| 70 | 44.4 | 43.5 | 43.5 | 43.5 | 41.1 | 45.2 |
| 75 | 44.2 | 43.5 | 43.5 | 43.5 | 41.1 | 45.2 |
| 80 | 44.0 | 43.4 | 43.6 | 43.6 | 41.0 | 45.2 |
| 85 | 43.8 | 43.5 | 43.6 | 43.6 | 41.2 | 45.2 |
| 90 | 43.5 | 43.5 | 43.5 | 43.5 | 41.2 | 45.1 |
| 95 | 43.5 | 43.6 | 43.5 | 43.5 | 41.1 | 45.2 |
| 100 | 43.4 | 43.6 | 43.6 | 43.6 | 41.2 | 45.2 |
| 105 | 43.2 | 43.5 | 43.5 | 43.6 | 41.2 | 45.2 |
| 110 | 43.0 | 43.6 | 43.5 | 43.5 | 41.2 | 45.2 |
| 115 | 43.0 | 43.6 | 43.6 | 43.6 | 41.2 | 45.2 |
| 120 | 43.0 | 43.7 | 43.6 | 43.6 | 41.2 | 45.2 |

【图 4】



【图5】



【図 6】

| サンプル | 実施例1-1 | 実施例1-2 | 実施例1-3 | 実施例1-4 | 実施例1-5 | 比較例1 |
|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|------|
| 熱分解温度(°C) | 400 | 600 | 700 | 750 | 800 | 900 |
| 溶解時間 | 25 | 25 | 30 | 35 | 50 | 110 |

【図 7】

| | 実施例2 | 比較例2-1 | 比較例2-2 |
|----------|----------------|--------|--------|
| 残渣量 (mg) | 22 | 1100 | 280 |
| 残渣率 (%) | 0.01以下 (0.004) | 0.20 | 0.05 |

* 残渣率 = 不溶解残渣量 ÷ サンプル溶解量 × 100

【図 8】

| | 水洗前の酸化銅 | 水洗後の酸化銅 |
|-------------|---------|---------|
| Na 濃度 (ppm) | 1440 | 84 |
| Cl 濃度 (ppm) | 58 | 10 |

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 易溶解性が高く、不溶解残渣の生成を抑えることができ、不純物が少ない例えば銅メッキ材料として好適な易溶解性酸化銅を得ること。

【解決手段】 塩基性炭酸銅を還元雰囲気とはならない雰囲気下例えば電気加熱炉で250℃～800℃、好ましくは350～600℃に加熱して熱分解することにより易溶解性酸化銅を得、次いでこの易溶解性酸化銅を洗浄槽で水洗し、遠心分離機により水分を飛ばした後、乾燥することにより高純度の易溶解性酸化銅を得る。

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号 [000215615]

1. 変更年月日 1990年 8月 7日
[変更理由] 新規登録
住 所 神奈川県横浜市鶴見区末広町1丁目7番地
氏 名 鶴見曹達株式会社